

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 4 月 24 日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/034142 A1

(51) 国際特許分類: **G02F 1/361**, 1/35,
G02B 5/08, G11B 7/24, 7/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10794

(22) 国際出願日: 2002 年 10 月 17 日 (17.10.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-320383
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTI-
TUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND
TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区
霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榊原 陽一
(SAKAKIBARA, Youichi) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城
県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業

技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 徳本 圓 (TOKU-
MOTO, Madoka) [JP/JP]; 〒305-8568 茨城県つくば市
梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究
所内 Ibaraki (JP). 辰浦 智 (TATSUURA, Satoshi) [JP/JP];
〒259-0157 神奈川県足柄上郡中井町境430 富
士ゼロックス株式会社内 Kanagawa (JP). 阿知波 洋
次 (AHCHIWA, Yohji) [JP/JP]; 〒206-0025 東京都多
摩市永山5-6-9 Tokyo (JP). 片浦 弘道 (KATAURA, Hi-
romichi) [JP/JP]; 〒192-0916 東京都八王子市みなみ
野1-11-4-506 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒160-
0022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 HK新宿
ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL ELEMENT, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 光学素子およびその製造方法

(57) Abstract: An optical element having a thin film with a single wall carbon nano-tube laminated thereon, and utilizing the saturable absorbing function. An optical element manufacturing method for forming a thin film by dispersing single wall carbon nano-tubes in a dispersion medium to prepare dispersant solution, and spraying the dispersant solution on a work. Thus, it is possible to provide a highly efficient and non-linear optical element which is operable in a communication wavelength range at an extremely low cost, and the manufacturing method thereof.

(57) 要約:

本発明に係わる光学素子は、シングルウォール・カーボンナノチューブが積層された薄膜を有し、かつ、その可飽和吸収機能を利用する。また、本発明に係わる光学素子の製造方法は、シングルウォール・カーボンナノチューブを分散媒に分散させて分散液を調製し、該分散液を被塗物にスプレー塗布することにより薄膜を形成する。これにより、通信波長領域で動作可能で、かつ極めて低コスト・高効率な非線形の光学素子およびその製造方法を提供することができる。



WO 03/034142 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

光学素子およびその製造方法

技術分野

本発明は、シングルウォール・カーボンナノチューブの有する可飽和吸収機能を利用して、通信波長域の光を制御可能な光学素子およびその製造方法に関する。

背景技術

近年発見されたカーボンナノチューブは、チューブ状材料であり、理想的なものとしては炭素六角網目のシート状の構造（グラフェンシート）がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブは炭素でできた六角網目の繋り方や、チューブの太さにより金属的あるいは半導体的な性質を示すことが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

直径がカーボンファイバーよりも細い $1\mu\text{m}$ 以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、炭素の六角網目のグラフェンシートが、チューブの軸に平行に管を形成したものをカーボンナノチューブと呼ぶ（なお、本発明においてカーボンナノチューブとは、この狭義の解釈が適用される。）。

一般的に狭義のカーボンナノチューブは、さらに分類され、六角網目のチューブが1枚の構造のものはシングルウォール・カーボンナノチューブ（以下、単に「SWNT」という場合がある。）と呼ばれ、一方、多層の六角網目のチューブから構成されているものはマルチウォール・カーボンナノチューブ（以下、単に「MWNT」という場合がある。）と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定される。
なかでもSWNTについては、カイラルベクトルに対応して金属的または半導

体的性質を示す多様性に着目して、電気電子素子への応用が主として考えられてきた（“カーボンナノチューブの基礎”、斎藤弥八、坂東俊治著、（1998）コロナ社等を参照）。また高効率の電界電子放出特性を利用して、電界発光素子の特性を向上させる試みは実用化に近い段階にある（K. Matsumoto et al. Extended Abstracts of the 2000 International Conference on Solid State Devices and Materials (2000) pp. 100-101等を参照）。しかし、これまでSWNTの光学的応用については十分に検討されてきたとは言えない。

光学的応用の場合、電気電子素子への応用の場合のように微細なプローブによる単一のカーボンナノチューブへのアクセスは困難であり、直径数百nmから数十 μm に集光した光束によるカーボンナノチューブの集合体へのアクセスが主体となる。光学的応用の検討が電気電子素子への応用に比べ遅れているのは、光学評価に必要となるスケールで高純度なSWNTの試料を得ることが困難だったこと、および、SWNTが溶媒に溶け難く光学的に均質な膜を得るのが困難だったこと、などが主な理由と考えられる。

SWNTの光学的応用を目指した非線形光学定数の評価は報告例があるが、溶液状態のSWNTを、非共鳴領域である1064nm、532nmおよび820nmで評価したものであり、実用性を期待させるような大きな非線形性は報告されていない（X. Liu et al. Appl. Phys. Lett., 74 (1999) pp. 164-166, Z. Shi et al. Chem. Commun. (2000) pp. 461-462）。

一方、SWNTは通信波長領域（1.2～2 μm ）である1.8 μm に吸収を持つことが知られている（H. Kataura et al. Synth. Met., 103 (1999) pp. 2555-2558）。この吸収帯の共鳴効果を直接利用できれば、同波長帯において大きな非線形性を実現できる可能性がある。

我々は以上の考えに基づき、通信波長領域で動作する光学素子へのSWNTの

応用について検討した。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明に係わる光学素子は、シングルウォール・カーボンナノチューブが積層された薄膜を有し、かつ、その可飽和吸収機能を利用することを特徴とする。

本発明に係わる光学素子の製造方法は、シングルウォール・カーボンナノチューブを分散媒に分散させて分散液を調製し、該分散液を被塗物にスプレー塗布することにより薄膜を形成することを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は、SWNT薄膜の赤外領域における吸収特性を示したグラフであり、横軸にSWNT薄膜に照射された光エネルギー、縦軸にSWNT薄膜の吸光度をプロットしたものである。

図2は、図1のグラフにおいて、最も低エネルギーの吸収帯の部分を抜き出し、かつ、横軸を光波長に置き換えたグラフである。

図3は、Z-scan法を説明するための概略構成図である。

図4は、Z-scan法により、SWNT薄膜の可飽和吸収を測定した結果を示すグラフである。

図5は、本発明の光学素子を透過率変化型の光スイッチとして動作させた実験の概要を示す概略構成図である。

図6は、可飽和吸収ミラーの機能を有する光学素子の実施形態を示す模式断面図である。

図7は、本発明の光学素子を波形整形の機能を有する波形整形器として用いた場合の波形整形の原理を説明するためのグラフであり、横軸に時間、縦軸に入射光パルスの光強度をプロットしたものである。

図8は、超解像光ディスクの機能を有する光学素子の実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の光学素子およびその製造方法について、詳細に説明する。

＜本発明の光学素子およびその製造方法の詳細＞

カーボンナノチューブには、炭素の六角網目構造のチューブが1枚の構造のシングルウォール・カーボンナノチューブと、多層（多重壁）の前記チューブから構成されているマルチウォール・カーボンナノチューブと、があるが、本発明においては、高い可飽和吸収機能を有するシングルウォール・カーボンナノチューブが用いられる。

用いるSWNTとしては、その直径が、1.0～1.6 nmであることが好ましい。直径が上記範囲のSWNTを用いることで、有効に可飽和吸収の機能が発現される。

本発明の光学素子では、1.5 μ m帯に見られるSWNTの1次元ファンホーベ特異点に起因する、バンド間遷移に伴う疑1次元エキシトンの光吸収を利用している。この吸収の波長はSWNTの直径により大きく変化する。SWNTのエネルギーギャップが、直径の逆数に比例するためである。

この吸収以外の1.5 μ m帯のSWNTの基礎吸収は、それほど大きくないため、たとえば、多種類のSWNTが混在していたとしても、機能を発揮することができる。使用したい波長で当該吸収を示すSWNTが相当量混入していれば、相応の光吸収が期待でき、その他のSWNTが吸収に大きな影響を与えないからである。しかし、著しく直径分布が広がれば、当該SWNT以外のSWNTによる光吸収（これは、紫外にある π プラズモンの裾吸収に当たるものなので、可飽和吸収の効果がない）が大きく影響を与え、得られる光学素子の性能を著しく悪化させてしまう場合がある。したがって、使用するSWNTの直径分布としては、当該波長に吸収を持つチューブを中心として、なるべくシャープな分布であることが望ましい。

用いるSWNTの製造方法としては、特に制限されるものではなく、触媒を用いる熱分解法（気相成長法と類似の方法）、アーク放電法、およびレーザー蒸発

法等、従来公知のいずれの製造方法を採用しても構わない。既述の如く、本発明においては、シャープな直径分布のSWNTを用いることが望まれる。現在、シャープな直径分布を実現するのは、レーザー蒸発法とアーク放電法である。しかし、アーク放電法のSWNTは、触媒金属を多く含み（これは当然、素子の働きに寄与しない）、高純度に精製することが困難である。

したがって、本発明においては、レーザー蒸発法によるSWNTを用いることが望ましい。勿論、CVD法等で、直径のそろったSWNTが作製できれば、それを使用しても全く問題ない。

以下に、レーザー蒸発法により、本発明に好適なシングルウォール・カーボンナノチューブを作製する手法について例示する。

原料として、グラファイトパウダーと、ニッケルおよびコバルトの微粉末（混合比はモル比で各0.45%）と、の混合ロッドを用意した。この混合ロッドを665hPa（500Torr）のアルゴン雰囲気下、電気炉により1250℃に加熱し、そこに350mJ/PulseのNd:YAGレーザーの第二高調波パルス照射し、炭素と金属微粒子を蒸発させることにより、シングルウォール・カーボンナノチューブを作製した（以上、作製操作A）。

以上の作製手法は、あくまで典型例であり、金属の種類、ガスの種類、電気炉の温度、レーザーの波長等を変更しても差し支えない。また、レーザー蒸発法以外の作製法、例えば、CVD法（Chemical Vapor Deposition：化学蒸着法）やアーク放電法、一酸化炭素の熱分解法、微細な空孔中に有機分子を挿入して熱分解するテンプレート法、フラーレン・金属共蒸着法等、他の手法によって作製されたシングルウォール・カーボンナノチューブを使用しても差し支えない。

各種方法により得られるSWNT試料は、作製法にも依存するが、そのままでは多かれ少なかれ、必ず不純物が含まれる。性能の良好な光学素子を得るには、SWNT試料を精製することが望ましい。

精製方法は特に限定されないが、例えば、既述のNiCoの金属微粒子を用いたレーザー蒸発法（作製操作A）によるSWNT試料は、以下の手順で精製を行

うことができる。

1. 真空中熱処理

不純物として含まれるフラーレンを昇華させ、取り除くために、真空中で熱処理を行う。このとき、真空条件としては 10^{-14} Pa 程度とし、温度条件は 1250°C 程度とする。

2. トルエンによる洗浄の後、濾過

真空中熱処理の後には、トルエンによる洗浄を行う。洗浄に際しては、SWNT 試料をトルエン中に分散させ、攪拌させる。その後、濾過を行う。濾過の際は、SWNT が十分にろ別される程度の細かさのメッシュを用いる（以下の工程における濾過についても同様）。

3. エタノール中へ分散した後、濾過

トルエンによる洗浄および濾過の後には、純水分散液を作るための前処理として、エタノール中への分散を行う。分散の後には、濾過を行う。

4. 純水中への分散

エタノール中への分散および濾過の後には、純水中へ分散させ、純水分散液を作る。

5. 過酸化水素水の添加

得られた純水分散液に過酸化水素水を加えて、全体として過酸化水素の分量（体積基準）が 15 % になるように調整する。

6. 還流操作の後、濾過

過酸化水素水の添加された純水分散液は、含有される不純物としてのアモルファスカーบอนを燃焼させるため、還流装置で 3 時間 100°C に保って還流操作を

行う。その後、濾過を行う。

7. 希塩酸で洗浄した後、濾過

還流操作および濾過の後には、NiCoの金属微粒子を除去するため、希塩酸で洗浄する。洗浄に際しては、SWNT試料を希塩酸中に分散させ、攪拌させる。その後、濾過を行う。

8. 水酸化ナトリウム水溶液により洗浄した後、濾過

希塩酸による洗浄および濾過の後には、残留塩酸の中和、並びに、酸処理による副生成物の除去の目的で、水酸化ナトリウム水溶液により洗浄する。洗浄に際しては、SWNT試料を水酸化ナトリウム水溶液中に分散させ、攪拌させる。その後、濾過を行う。

9. 真空中650℃で1時間保つ

水酸化ナトリウム水溶液による洗浄および濾過の後に、試料に含まれる各種溶媒の除去の目的で、真空（ 10^{-4} Pa程度）中650℃で1時間保つ。

10. 常温になるまで放冷

その後、常温になるまで放冷することで、極めて純度の高いSWNTを作製することができる（以上1～10の全工程で精製操作B）。

因みに、本発明者において実施された操作では、純度90%以上、金属微粒子をほとんど含まない、高純度SWNTが得られた。

なお、同様の純度に精製することが可能であれば、その手法は問わない。例えば、慎重に空気中で加熱してアモルファスカーボンを燃焼させることも可能であるし、希硝酸や濃硝酸を用いて精製する手法もあり、本発明に用いるSWNTの精製にこれらを適用しても何ら差し支えない。

以上のSWNTが積層された薄膜を形成することで本発明の光学素子が得られ

る。かかる薄膜の形成方法としては、最終的にSWNTが積層された薄膜となるような形成方法であれば、特に制限されるものではなく、具体的には例えば、スプレー法、電気泳動製膜法、ポリマー分散法等が挙げられる。以下、これらの薄膜形成方法について述べる。

(スプレー法)

前記スプレー法とは、前記SWNTを分散媒に分散させた分散液を用い、これをスプレー塗布することにより薄膜を形成する方法である。

精製されたSWNTを適当な分散媒に分散させることで、分散液が調製される。用いることができる分散媒としては、アルコール、ジクロロエタン、ジメチルフォルムアミド等が挙げられ、ジクロロエタン、ジメチルフォルムアミドは分散性が非常に良好であり、得られる薄膜の膜質が良好でとなる点で好ましいが、これらは若干揮発性が低いため、後述のスプレー塗布に際して、被塗物の温度を高く保ったり、スプレー量も減らして時間をかけて製膜する等の工夫が必要となる。これに対して、アルコールは、揮発性が高い点で好ましい。かかるアルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール（IPA）、n-プロピルアルコール等が挙げられるが、これらのなかでも、特にエタノールが好ましい。

分散液の調製の際には、必要に応じて界面活性剤等の添加剤を用いることもできる。界面活性剤としては、一般に分散剤として用いられるものが好適に用いられる。好ましくは、極性を有するものや、化学的にSWNTと結合しやすい官能基を有するもの等が挙げられる。

分散液におけるカーボンナノチューブの濃度としては、特に限定されないが、分散媒としてエタノールを用いた場合には、 $1 \sim 2 \text{ mg/ml}$ の範囲とすることが好ましい。

前記SWNTおよび必要に応じて添加される前記添加剤を、前記分散媒に投入した後、前記SWNTを均一に分散するために、分散媒は十分に攪拌しておくことが望ましい。攪拌に用いる装置としては、特に限定されず、攪拌羽根式攪拌装

置、ニーダー、ロールミル、超音波分散器等が挙げられるが、なかでも超音波分散器が好ましい。

以上のようにして得られた分散液を所定の被塗物にスプレー塗布する。スプレー塗布の手法としては、特に限定されず、公知の装置、条件等により行うことができ、例えば、エアブラシにより行うことができる。このとき、エタノール等の分散媒中のSWNTは凝集しやすいため、エアブラシの液ために超音波をかけて分散させることも効果がある。

また、スプレー塗布において、被塗物の温度が低いと分散媒がなかなか蒸発せず、被塗物表面でSWNTが凝集し、大きな塊となって、膜質が悪化する場合がある。したがって、ドライヤーで熱風を同時に吹き付けたり、ヒーターにより被塗物を直接加熱することにより、被塗物の温度を上げて、吹き付けた溶液が瞬時に蒸発するようにすることが好ましい。

（電気泳動製膜法）

精製されたSWNTをジメチルフォルムアミド等スプレー法と同様の分散媒に、0.4～0.5 mg/ml程度の濃度で分散し、そこに50質量%水酸化ナトリウム水溶液を1質量%（外添）程度加える。この分散液中に、1対の電極を1センチメートルほど離して挿入し、両電極間に直流電圧を印加する。電圧は20 V程度とすることが好ましい。通電により、正の電極表面にSWNTが泳動して、堆積し製膜される。すなわち、この方法においては、正の電極が被塗物となる。

（ポリマー分散法）

前記ポリマー分散法とは、精製されたSWNTをポリスチレン等のポリマーの有機溶媒溶液中に分散し、それをスピコート等任意の塗布手段で被塗物表面に塗布する方法であり、当該方法によれば均一な膜が得られ、有効な手法である。ただし、使用するポリマーによっては、SWNTの化学的安定性が劣化するという欠点を持つ。

使用可能なポリマーとしては、成膜可能なものであれば採用可能であるが、SWNTへの影響が少ない、ポリスチレン等が好ましい。また、有機溶媒としては、用いるポリマーを溶解し得るものを適宜選択すればよい。有機溶媒溶液中のポリマーの濃度は、塗布適性により適宜調整すればよく、また、SWNTの濃度も、所望とするSWNT薄膜中のSWNTの量に応じて、適宜調整すればよい。

(その他の方法)

SWNT製造装置内に基板等の被塗物を挿入し、直接被塗物表面にSWNTを捕集するというのも効果的である。製膜後に、空气中酸化法により不純物であるアモルファスカーボンを除去し、真空中高温加熱昇華法により金属触媒を除去すれば、十分純度の高いSWNTに精製可能であり、利用可能なSWNT薄膜を得ることができる。

以上のようにして、本発明に特徴的なSWNT薄膜が形成される。形成されるSWNT薄膜におけるSWNTの付着量としては、当該SWNT薄膜に十分な可飽和吸収機能を発現させるためには、目的とする波長での透過率が、0.1～10%程度にすることが好ましく、1%程度にすることがさらに好ましい。

SWNT薄膜が形成される被塗物としては、ガラス基板や石英基板等の基板、光学材料または光学素子等が挙げられる。基板を被塗物とした場合、形成されるSWNT薄膜の可飽和吸収機能そのものを利用した光学素子を製造することができる。光学材料または光学素子を被塗物とした場合、これらの光学的機能に対し、形成されるSWNT薄膜の可飽和吸収機能を付加した光学素子を製造することができる。具体的な被塗物については、後述の各実施形態のなかで述べることにする。

以上のようにして得られたSWNT薄膜は、赤外領域に複数の吸収帯を示すものとなる。最も低エネルギーの吸収帯は、通信波長領域である1.2～2 μm 付近に位置し、吸収ピーク波長は1.78 μm 程度となる。したがって、前記SWNT薄膜が形成された光学素子は、当該膜の可飽和吸収機能を利用することで、

通信波長領域で動作可能なものとなる。

このように、SWNT薄膜を通信波長領域における可飽和吸収材料として用いた場合、半導体材料に比べ次のような特徴を有すると考えられる。

第一に、半導体素子のコストを極めて低く抑えることができる。SWNTは、他の半導体材料に比べて比較的原材料が安価であり、大量生産が可能である。加えて半導体量子井戸のような真空プロセスによる量子構造形成過程を必要とせず、基板等の被塗物の表面に直接薄膜を形成するだけで済むことから、製造が簡単で歩留まりも良い。これらのことから半導体材料に比べ数桁低いコストで光学素子を製造することが可能であると予想される。

第二に、製造現場で既存の光学素子にSWNT薄膜を形成することで、光学素子に簡単に可飽和吸収機能を付与することができる。例えば、反射鏡（鏡面体）の表面にSWNT薄膜を形成することで、入射光強度によって反射率が可変となるミラーを簡単に作製することができる。従来の半導体材料を用いた場合、真空プロセスにより反射鏡の上に直接量子井戸層を形成する必要があったが、SWNT薄膜を形成するのみである本発明によれば、既存の光学素子の作製コストを大幅に引き下げることができるだけでなく、これまで膜形成が困難だった部分に可飽和吸収膜を形成することが可能になることで、従来になかった光学素子を生み出すことも可能性である。

第三に、大面積な薄膜を容易に得ることができる。従来の半導体材料で同様の機能を有する薄膜を形成しようとする、ある程度大面積化することは可能であったとしても、そのためには、より大きな真空装置を必要とすることから製造コストが極めて高くなってしまう。SWNT薄膜の場合、スプレー塗布等簡易な塗布法により薄膜化が可能なことから、得られる膜面積に制限はなく、また形成操作自体も容易である。

第四に、材料の耐久性としては、SWNTが炭素原子の sp^2 共役結合という強固な結合のみから構成され、また電気伝導性が高く熱が溜まりにくいことから、極めて高い耐久性・耐光性が期待される。

また、SWNTは、空気中で安定で、約 500°C まで燃えないため、空気中高

温下で 사용할 수 있는。真空中에서는、1600℃까지 구조를 변화시키지 않기 때문에、さらに高温で 사용 가능となる。

<SWNT 薄膜의 可飽和吸收機能의 検証>

本發明で形成される SWNT 薄膜의 可飽和吸收機能について、実際に SWNT 薄膜を形成して、以下のように検証した。

まず、SWNT としては、既述의 NiCo 的金属微粒子を用いたレーザー蒸発法(作製操作 A)により製造し、既述의 精製操作 B によって精製したものを用了。

上記 SWNT 1~2mg をエタノール 5ml に超音波分散器により分散させた液体を、石英基板の表面に吹き付けることにより、SWNT 薄膜を形成した。このとき、ドライヤーで熱風を同時に吹き付けることにより、石英基板の温度を上げて、吹き付けた溶液が瞬時に蒸発するようにした。

得られた SWNT 薄膜は黒色であり、横軸に前記 SWNT 薄膜に照射された光エネルギー、縦軸に前記 SWNT 薄膜의 吸光度をプロットした図 1 のグラフに示されるように、赤外領域に複数の吸收帯を示すものであった。最も低エネルギーの吸收帯の部分を抜き出し、かつ、横軸を光波長に置き換えたグラフを図 2 に示す。図 2 に示されるように、最も低エネルギーの吸收帯は 1.5~2μm 付近に位置し、吸收ピーク波長は 1.78μm であった。ラマンスペクトルおよび STM 観測から、SWNT の直径は、1.2~1.6nm の範囲に分布していると推測される。

SWNT 薄膜について、Z-scan 法と称される手法で、可飽和吸收機能을 測定した。可飽和吸收とは 3 次의 非線形光学効果の一種で、吸收波長に一致した強いレーザー光의 照射下で上位準位に多量の電子が励起され、該状態下での電子励起が抑制されることにより、一時的に吸收が減少する現象である。

図 3 は、Z-scan 法을 説明するための概略構成図である。Z-scan 法では、レーザー光 L を UV カットフィルター 1 や ND フィルター 2 等のフィルターを介してレンズ 3 に入射させ、レンズ 3 と受光器 5 との間の略中間点(焦点 X)

に集光させる。そして、レーザ光Lの進行方向に沿って、レンズ3側から受光器5側に向けて、測定対象となる試料4を移動させる。試料4の位置Zについて、焦点Xを0（ゼロ）として、焦点Xからレンズ3側の位置を－（マイナス）で表記し、受光器5側の位置を＋（プラス）で表記すると、試料4に照射される光量が $Z=0$ にて最も大きくなり、それよりも＋方向ないし－方向に隔たるほど光量が小さくなっていく。すなわち、試料4の位置Zを動かすだけで、試料4に照射する光量の大小による透過率の変化を受光器5により測定することができる。

前記得られたSWNT薄膜（石英基板付き）を試料4として、焦点X付近での透過率増加から、吸収飽和に基づく吸光度の減少を見積もった。レーザ光源にはフェムト秒レーザ光を用い、測定波長は、Optical Parametric Amplifier（OPA）により、SWNT薄膜の吸収ピークである $1.78\mu\text{m}$ に合わせた。

測定した結果のグラフを図4に示す。図4において、横軸は試料の位置（Z）、縦軸は $Z=-25\text{（mm）}$ の位置での透過率を1とした場合の規格化された透過率（ $\Delta T/T$ ）を示す。 $Z=0$ （焦点）付近で吸収変化に基づく透過率増加が見られることから、前記SWNT薄膜は赤外領域の吸収帯について吸収飽和を起こすことがわかった。

前記SWNT薄膜の膜厚を 100nm と想定して、入射光強度から非線形光学定数を見積もると約 10^{-6}esu となる。これは、性能指数では現在の主要な光スイッチング素子用材料である半導体量子井戸（QW）の一桁落ち程度であり、溶液分散状態から簡単に薄膜化可能な材料としては非常に有望な値である。ちなみに、SWNT同様に簡単に薄膜化が可能であり、高い非線形性を有する有機非線形光学材料として知られているフタロシアニンの非線形光学定数は、 $10^{-10}\sim 10^{-12}\text{esu}$ である。このことから、SWNTは赤外領域での可飽和吸収材料として非常に有望であることが確認された。

<本発明の光学素子の実施形態>

次に、本発明の光学素子について、いくつかの好ましい実施形態を挙げて説明

する。

(1) 光スイッチ

上記＜SWNT薄膜の可飽和吸収機能の検証＞において説明した方法と同様にして、ガラス基板上にSWNT薄膜を形成し、光スイッチング動作を示す光学素子を製造した。吸収ピーク波長は $1.78\mu\text{m}$ 、吸光度は1.3であった。

得られた光学素子を透過率変化型の光スイッチとして動作させた。かかる実験の概要を図5に示す。図5において、10は光スイッチング機能を有する光学素子であり、ガラス基板12の表面にSWNT薄膜11が形成されてなるものである。制御光波長、信号光波長はともに $1.78\mu\text{m}$ とし、制御光の有無での透過光量変化を受光器5としてのパワーメーターにより測定した。制御光、信号光はフェムト秒レーザ光をOPAにより波長変換して作製した。パルス幅は 200fs 、繰返し周期 1kHz であった。実験の結果、制御光の光強度を $0.36\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ とした時、透過光量が60%増加することが観測された。このことから、SWNT薄膜11が可飽和吸収を利用した光スイッチとして機能することが確認された。したがって、本実施形態の光学素子は、 $1.2\sim 2.0\mu\text{m}$ 帯において光スイッチング機能を有する光学素子（光スイッチ）として利用することができる。

(2) 可飽和吸収ミラー

図6に示されるように、ガラス基板12の表面に銀（Ag）のミラー層14がコートされたAgコートミラー（光学素子）の表面に、前記＜SWNT薄膜の可飽和吸収機能の検証＞において説明した方法と同様にしてSWNT薄膜11を形成し、可飽和吸収ミラーの機能を有する光学素子を製造した。

得られた光学素子について、反射光強度の照射光強度依存性を測定した。その結果、波長 $1.78\mu\text{m}$ 、パルス幅 200fs のレーザ光照射下において、照射光強度が $10\mu\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ を越える付近から反射光強度の増加が観測され、反射光強度は、照射光強度 $300\mu\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ で照射光強度が $10\mu\text{J}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ の約2倍になった。このことから、SWNT

薄膜 11 を表面に形成した Ag コートミラーが、可飽和吸収ミラーとして機能することが確認された。したがって、本実施形態の光学素子は、 $1.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 帯において可飽和吸収ミラーの機能を有する光学素子として利用することができる。

(3) 波形整形器

可飽和吸収機能を有する SWNT 薄膜を利用すると、入射光パルスの時間幅を短縮するような波形整形の機能を有する光学素子を形成することが可能である。当該光学素子の構成としては、基本的に前記「(1) 光スイッチ」と同様である。

本発明の光学素子を波形整形の機能を有する波形整形器として用いた場合の波形整形の原理を説明するためのグラフを図 7 に示す。図 7 のグラフにおいて、横軸は時間であり、縦軸は入射光パルスの光強度である。時間軸上で考えた場合、本発明の光学素子は、パルスの前後端における光強度の弱い付近では、透過率が低く、パルス中央部の光強度が高い付近では透過率が高くなる。その結果、SWNT 薄膜を透過したパルスは、パルスの前後端がカット（減少を含む）されて、元のパルスより時間幅が短くなる。

波形整形実験を、赤外用 OPA システムにより行った。本赤外用 OPA システムにおけるレーザ光としては、パルス幅 $4 \sim 6 \text{ ns}$ 、繰返し 10 Hz の赤外光が発振可能である。十分なピーク光強度を得るため、SWNT 薄膜上に、波長 $1.78 \mu\text{m}$ 、 3 mW の出力光を約 $50 \mu\text{m} \phi$ に集光して測定した。SWNT 薄膜を透過した光の時間幅をフォトデテクタで観測した結果、元のパルス幅に比べ 30% 程度の時間幅の短縮が観測された。このことから、SWNT 薄膜が波形整形器として機能することが確認された。したがって、本実施形態の光学素子は、 $1.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 帯において波形整形の機能を有する光学素子として利用することができる。

(4) 超解像光ディスク

本発明の光学素子を波形整形器として利用する場合は、時間軸上でのパルス幅短縮を実現したが、同じ可飽和吸収機能を利用して、空間的なビーム径を縮小することができる。

図8は、空間的なビーム径を縮小することで超解像を実現する超解像光ディスクの機能を有する本発明の光学素子を示す模式断面図である。図8において、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等のプラスチック材料からなる基板21の片面にピット23が形成され、その上（ここで言う「上」とは、重力方向における上ではなく、層の積層方向を指すものである。以下同様。）に金、銀、アルミニウム、白金、銅などの金属や、これらを含む合金等からなる反射層22が設けられ、さらにその上に保護層24が設けられてなる光ディスク25の、基板21側の面（当該面を以下「記録面」という。なお、本発明において、「記録面」とは、照射ビームの入射側の面を言う。）に、SWNT薄膜11が形成されてなるものである。なお、光ディスク25の層構成は、図8に示されるものに限定されるものではない。

レーザー光は、ガウス型のビームパターンを持つため、中央部では周辺部に比べ光強度が大きい。そのため、光ディスク25の記録面にSWNT薄膜11を形成すると、記録面側からレーザー光が照射された際、SWNT薄膜11の可飽和吸収機能により、照射ビームの中央の一部分のみ光が透過する。この効果により、ビームの集光限界よりも小さいスポットを光ディスク25の記録面に形成することが可能となる。かかる機能を有する光ディスクは、超解像光ディスクと称される。

前記＜SWNT薄膜の可飽和吸収機能の検証＞において説明した方法と同様にしてSWNT薄膜11を形成した図8に示す光学素子（超解像光ディスク）について、ビーム径の縮小の効果を観測した。レーザー光の照射には、前記波形整形実験に用いた赤外用OPAシステムを用いた。波長 $1.78\mu\text{m}$ の出力光をSWNT薄膜11の表面に集光して、ビームプロファイラーにより観測し、もとの集光ビーム径と比較した。その結果、照射光強度が1mWを越える付近からビームパターンに変化が現れ、ビーム中央部の輝度のみが選択的に増大した。最適条件（

およそ 3 mW) 下では、元のビーム径に比べ、半径で 60 % 程度までビーム径を縮小することができた。このことから、SWNT 薄膜が超解像光ディスク用材料として機能することが確認された。したがって、本実施形態の光学素子は、超解像光ディスクの機能を有する光学素子として利用することができる。

このように、SWNT 薄膜の可飽和吸収機能を利用する本発明の構成によれば、外部制御光により信号光を能動的に制御可能な光スイッチなどの能動的素子、および信号光自身により信号光が受動的に制御される可飽和吸収ミラーなどの受動的素子を任意に作製することができる。

以上、SWNT 薄膜の可飽和吸収機能を利用した本発明の光学素子の実施形態を 4 つ挙げて説明したが、本発明は、ここに述べた態様のみに留まるものではなく、SWNT 薄膜の共鳴励起による可飽和吸収機能を利用して作製された光学素子全般に及ぶものである。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、光学素子へ SWNT を応用することで、通信波長領域で動作可能で、かつ極めて低コスト・高効率な非線形の光学素子およびその製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. シングルウォール・カーボンナノチューブが積層された薄膜を有し、かつ、その可飽和吸収機能を利用することを特徴とする光学素子。
2. 請求項 1 の光学素子において、
前記薄膜が、基板表面に形成されてなることを特徴とする。
3. 請求項 1 の光学素子において、
前記薄膜が、光学材料表面または光学素子表面に形成されてなることを特徴とする。
4. 請求項 1 の光学素子において、
前記薄膜が、シングルウォール・カーボンナノチューブを分散媒に分散させた分散液を用い、これをスプレー塗布することにより形成された薄膜であることを特徴とする。
5. 請求項 4 の光学素子において、
前記分散媒が、アルコールであることを特徴とする。
6. 請求項 1 の光学素子において、
前記シングルウォール・カーボンナノチューブの $1.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 帯における可飽和吸収を利用することを特徴とする。
7. 請求項 6 の光学素子において、
前記シングルウォール・カーボンナノチューブの直径が、 $1.0 \sim 1.6 \text{ nm}$ であることを特徴とする。
8. 請求項 1 の光学素子において、
前記薄膜の可飽和吸収に伴う透過率変化により、光スイッチング動作を示すことを特徴とする。
9. 請求項 8 の光学素子において、
 $1.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 帯において光スイッチング機能を有することを特徴とする。
。
10. 請求項 1 の光学素子において、

前記薄膜が鏡面体表面に形成されてなり、可飽和吸収ミラーの機能を有することを特徴とする。

11. 請求項10の光学素子において、

1. 2～2.0 μm 帯において可飽和吸収ミラーの機能を有することを特徴とする。

12. 請求項1の光学素子において、

波形整形の機能を有することを特徴とする。

13. 請求項12の光学素子において、

1. 2～2.0 μm 帯において波形整形の機能を有することを特徴とする。

14. 請求項1の光学素子において、

前記薄膜が光ディスクの記録面に形成されてなり、超解像光ディスクの機能を有することを特徴とする。

15. シングルウォール・カーボンナノチューブが積層された薄膜を有し、かつ、その可飽和吸収機能を利用する光学素子の製造方法であって、

シングルウォール・カーボンナノチューブを分散媒に分散させて分散液を調製し、該分散液を被塗物にスプレー塗布することにより薄膜を形成することを特徴とする光学素子の製造方法。

16. 請求項15の光学素子の製造方法において、

前記被塗物が、基板であることを特徴とする。

17. 請求項15の光学素子の製造方法において、

前記被塗物が、光学材料または光学素子であることを特徴とする。

18. 請求項15の光学素子の製造方法において、

前記分散媒が、アルコールであることを特徴とする。

19. 請求項15の光学素子の製造方法において、

前記シングルウォール・カーボンナノチューブの直径が、1.0～1.6 nmであることを特徴とする。

図 1

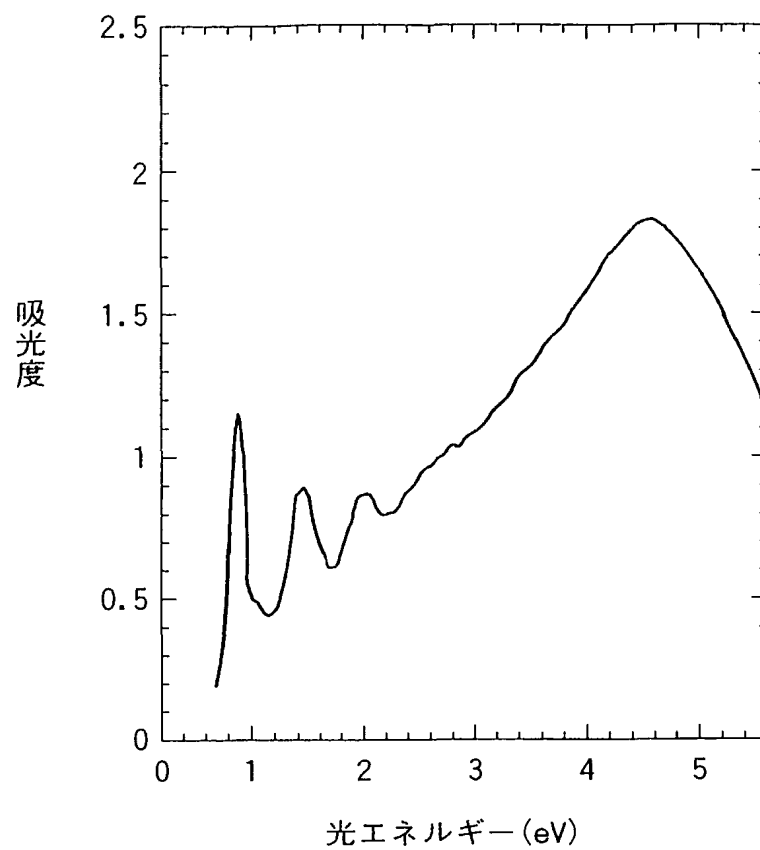
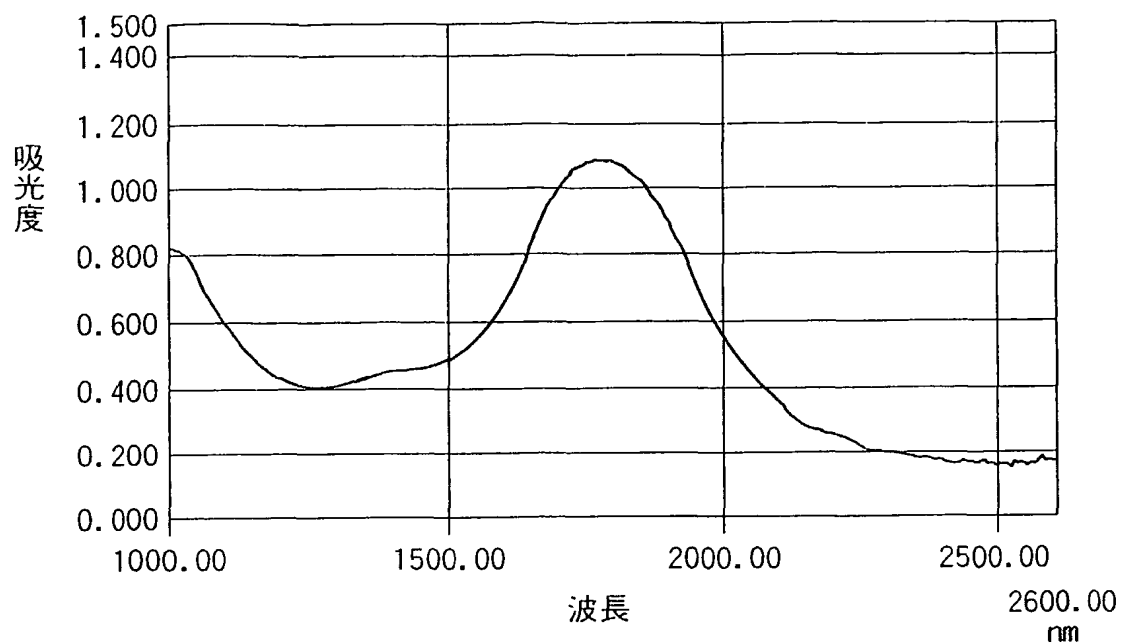


図 2



サンプル名：SWNT

コメント：nanotube

スキャンスピード：300(750)nm/min スリット（可視）：固定 5.00nm

スリット（赤外）：自動制御 ホトマル電圧：自動制御 P b s 感度：2

ベースライン：ユーザ 2 サンプル間隔：自動設定

図 3

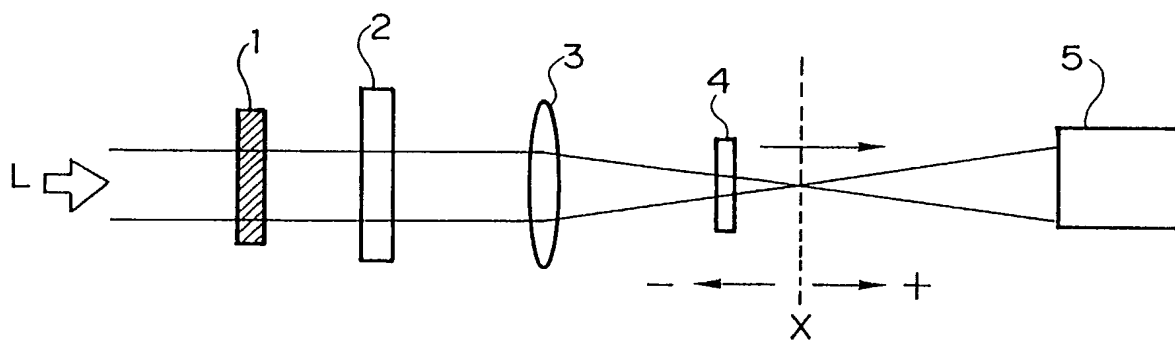


図 4

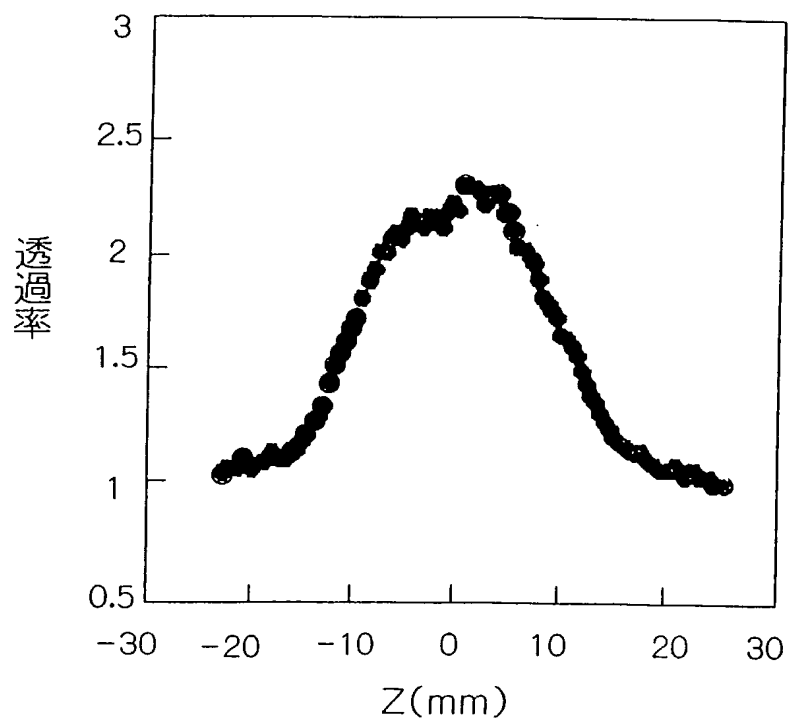


図 5

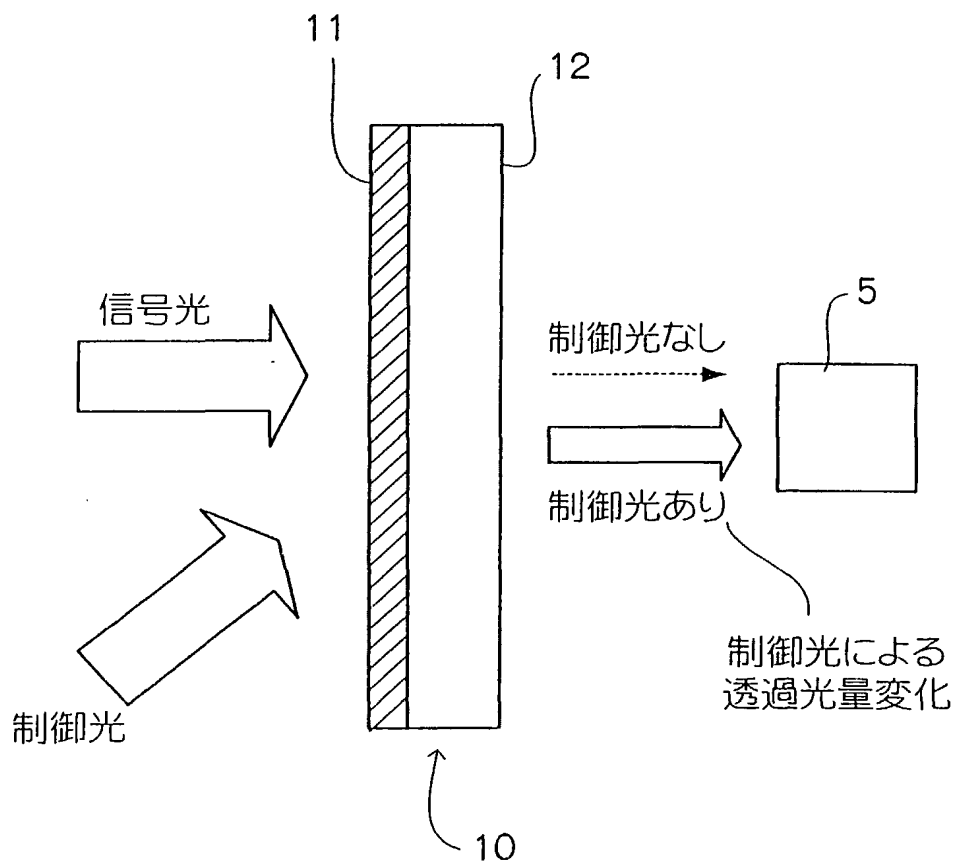


図 6

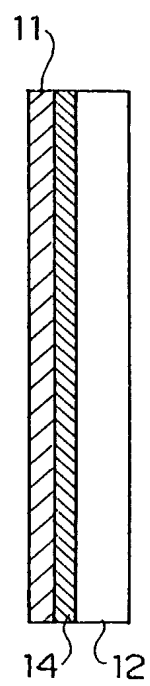


図 7

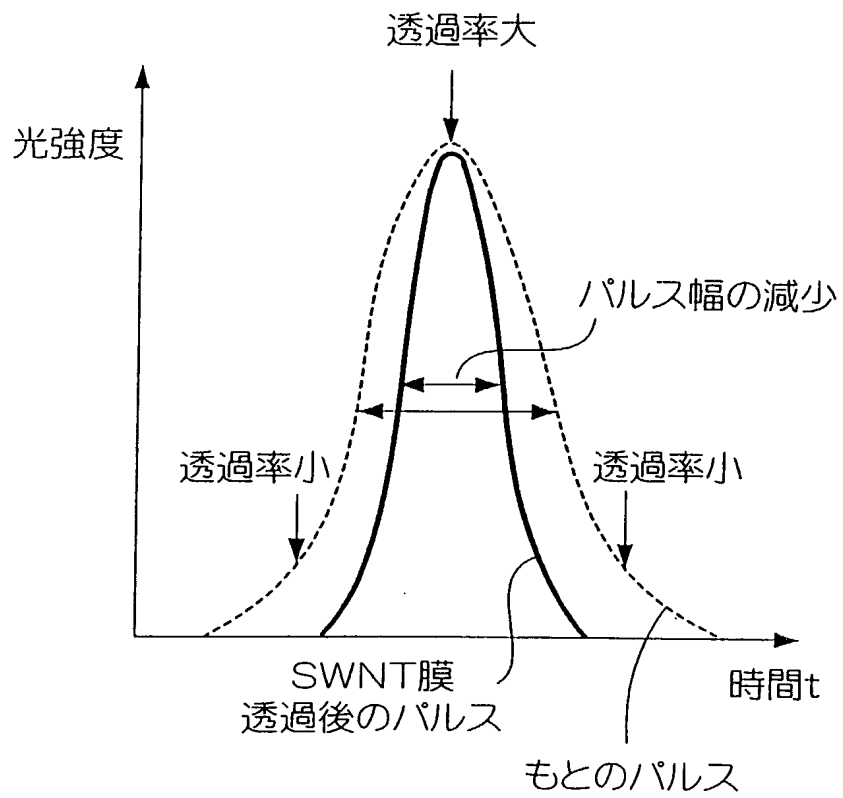
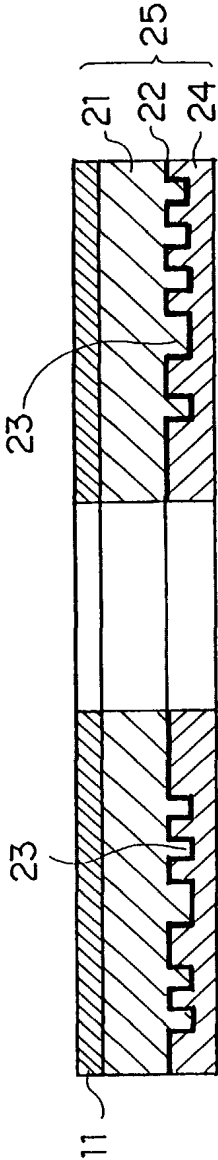


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02F1/361, G02F1/35, G02B5/08, G11B7/24, G11B7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02F1/35-2/02, G02B5/08, G11B7/24-7/26, H01S3/00-5/50,
H04B10/00-10/28, H04J14/00-14/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), INSPEC (DIALOG), JOIS (JICST FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MARGULIS, V.A. and GAIDUK, E.A. "Theoretical modelling of nonlinear refraction and two-photon absorption in single-wall carbon nanotube bundles", Journal of Optics A, July 2001, Vol.3, No.4, pages 267 to 275	1-19
A	VIVIEN, L. et al., "Pulse duration and wavelength effects on the optical limiting behavior of carbon nanotube suspensions", Optics Letters, 15 February, 2001 (15.02.01), Vol.26, No.4, pages 223 to 225	1-19
A	VIVIEN, L. et al., "Pump-Probe Experiments at 1064 nm in Singlewall Carbon Nanotube Suspensions", IEEE Journal of Quantum Electronics, June 2000, Vol.36, No.6, pages 680 to 686	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2002 (11.11.02)

Date of mailing of the international search report
26 November, 2002 (26.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUN, Ya-Ping et al., "Nanomaterials as optical limiters", Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2000, Vol.9, No.4, pages 481 to 503	1-19
A	KATAURA, H. et al., Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synthetic Metals, 1999, Vol.103, pages 2555 to 2558	1-19
A	US 5862286 A (HITACHI LTD.), 19 January, 1999 (19.01.99), Column 7, line 28; column 9, line 42 to column 10, line 25; Fig. 2 & JP 8-15738 A	1-19
A	US 6271960 B1 (NEC Corp.), 07 August, 2001 (07.08.01), Full text; Figs. 3 to 15 & JP 11-258647 A & FR 2776084 A	8,9
A	US 6124966 A (NEC Corp.), 26 September, 2000 (26.09.00), Full text; Figs. 1 to 3 & JP 10-197835 A & EP 853397 A2	8,9
A	JP 11-15031 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 22 January, 1999 (22.01.99), Par. Nos. [0035], [0111] to [0117]; Figs. 1, 12 (Family: none)	8,9
A	US 5502737 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE), 26 March, 1996 (26.03.96), Full text; Figs. 1d, 3, 4 & JP 7-183607 A & EP 657976 A2 & FR 2712743 A	10,11
A	JP 2000-58976 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	10,11
A	EP 1079483 A2 (LDT GMBH. & CO. LASER-DISPLAY -TECHNOLOGIE KG), 28 February, 2001 (28.02.01), Full text; Figs. 1 to 7 & JP 2001-68774 A & DE 19934639 A	10,11
A	WO 00/45480 A1 (TIME-BANDWIDTH PRODUCTS AG.), 03 August, 2000 (03.08.00), Full text; Figs. 9 to 11 & JP 2002-536823 A & EP 1149442 A1 & AU 3070500 A	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/10794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1087553 A1 (COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL), 28 March, 2001 (28.03.01), Full text; Figs. 1 to 7 & JP 2001-160784 A & FR 2799070 A	12, 13
A	JP 5-142592 A (Nikon Corp.), 11 June, 1993 (11.06.93), Full text; Figs. 1, 2 (Family: none)	12, 13
A	EP 1056169 A2 (SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY), 29 November, 2000 (29.11.00), Full text; Fig. 2 & JP 2000-338453 A & US 6356693 B1	12, 13
A	US 5474874 A (SONY CORP.), 12 December, 1995 (12.12.95), Full text; Figs. 1 to 7 & JP 6-243508 A & JP 7-44891 A	14
A	US 5315573 A (HITACHI LTD.), 24 May, 1994 (24.05.94), Full text; Figs. 1 to 11 & US 5420846 A & JP 5-40963 A & JP 5-128529 A & JP 5-234136 A	14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G02F1/361, G02F1/35, G02B5/08, G11B7/24, G11B7/26		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G02F1/35-2/02, G02B5/08, G11B7/24-7/26, H01S3/00-5/50, H04B10/00-10/28, H04J14/00-14/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (DIALOG), INSPEC (DIALOG), JOIS (JICSTファイル)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	MARGULIS, V. A. and GAIDUK, E. A. Theoretical modelling of nonlinear refraction and two-photon absorption in single-wall carbon nanotube bundles. Journal of Optics A, July 2001, Vol.3, No.4, p. 267-275	1 - 19
A	VIVIEN, L. et al. Pulse duration and wavelength effects on the optical limiting behavior of carbon nanotube suspensions. Optics Letters, 2001.02.15, Vol.26, No.4, p. 223-225	1 - 19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11.11.02	国際調査報告の発送日 26.11.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 高 芳徳 電話番号 03-3581-1101 内線 3253 <div style="text-align: right;">  </div>	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	VIVIEN, L. et al. Pump-Probe Experiments at 1064 nm in Singlewall Carbon Nanotube Suspensions. IEEE Journal of Quantum Electronics, June 2000, Vol. 36, No. 6, p. 680-686	1 - 19
A	SUN, Ya-Ping et al. Nanomaterials as optical limiters. Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2000, Vol. 9, No. 4, p. 481-503	1 - 19
A	KATAURA, H. et al. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. Synthetic Metals, 1999, Vol. 103, p. 2555-2558	1 - 19
A	US 5862286 A (HITACHI LTD.) 1999. 01. 19 第7欄第28行, 第9欄第42行-第10欄第25行, 第2図 & JP 8-15738 A	1 - 19
A	US 6271960 B1 (NEC CORPORATION) 2001. 08. 07 全文, 第3-15図 & JP 11-258647 A & FR 2776084 A	8, 9
A	US 6124966 A (NEC CORPORATION) 2000. 09. 26 全文, 第1-3図 & JP 10-197835 A & EP 853397 A2	8, 9
A	JP 11-15031 A (富士ゼロックス株式会社) 1999. 01. 22 段落番号【0035】, 【0111】 - 【0117】, 第1, 12図 (ファミリーなし)	8, 9
A	US 5502737 A (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) 1996. 03. 26 全文, 第1d, 3, 4図 & JP 7-183607 A & EP 657976 A2 & FR 2712743 A	10, 11
A	JP 2000-58976 A (工業技術院長) 2000. 02. 25 全文, 第1-4図 (ファミリーなし)	10, 11
A	EP 1079483 A2 (LDT GMBH & CO. LASER-DISPLAY-TECHNOLOGIE KG) 2001. 02. 28 全文, 第1-7図 & JP 2001-68774 A & DE 19934639 A	10, 11
A	WO 00/45480 A1 (TIME-BANDWIDTH PRODUCTS AG) 2000. 08. 03 全文, 第9-11図 & JP 2002-536823 A & EP 1149442 A1 & AU 3070500 A	10, 11
A	EP 1087553 A1 (COMPAGNIE FINANCIERE ALCATEL) 2001. 03. 28 全文, 第1-7図 & JP 2001-160784 A & FR 2799070 A	12, 13
A	JP 5-142592 A (株式会社ニコン) 1993. 06. 11 全文, 第1, 2図 (ファミリーなし)	12, 13
A	EP 1056169 A2 (SECRETARY OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2000. 11. 29 全文, 第2図 & JP 2000-338453 A & US 6356693 B1	12, 13

- | | | |
|---|--|----|
| A | US 5474874 A (SONY CORPORATION) 1995.12.12 全文, 第1-7図
& JP 6-243508 A & JP 7-44891 A | 14 |
| A | US 5315573 A (HITACHI LTD.) 1994.05.24 全文, 第1-11図
& US 5420846 A & JP 5-40963 A & JP 5-128529 A & JP 5-234136 A | 14 |